Joseph Bayer

Über Indolone

Über Indolone.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II) der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 4. Dezember 1913

von

ACAD. LUDWIGSHAFEN BIBL.

Joseph Bayer

aus Ludwigshafen a. Rh.

München 1914.

G. Franz'sche Hofbuchdruckerei (G. Emil Mayer).

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit entstand im Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, vor allem Herrn Privatdozent Dr. Ludwig Kalb, auf dessen Anregung ich die Arbeit unternahm, für seine liebenswürdige und stets hilfsbereite Leitung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Inhalts-Übersicht.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil.

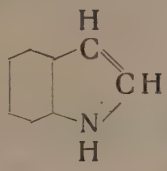
I. Über Phenylindolon und Phenylindoxyl 18
a) Darstellung des Phenylindolons 18
b) Oxydationsvermögen—Phenylindoxyl 20
c) Additionsprodukte des Phenylindolons 22
1. C-Additionsprodukte 22
2. Salze 24
d) Phenylwanderung im Pyrrolkern 26
II. Über 2-Phenyl-3-Oxythionaphthen 28
a) 2-Phenyl-3-Oxythionaphthen 28
b) 2,2'-Diphenyl-thioindigweiß 30
Reaktionen des Radikals 31
III. Über *p*-Phenylen-bis-indol und Diketoderivate 33
a) *p*-Phenylen-bis-indol 33
b) *p*-Phenylen-bis-indolon 35
c) Reduktion des Bisindolons 35

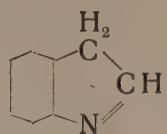
Experimenteller Teil.

I. Abschnitt 38
II. Abschnitt 48
III. Abschnitt 50

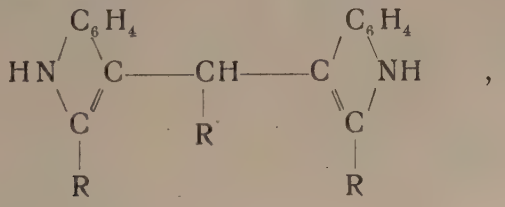
Einleitung.

Für die Konstitution des Indols hat schon sein Entdecker, A. v. Baeyer, zwei Formeln in Betracht gezogen. Es ist nach heutiger Auffassung eine tautomere Verbindung, die nach zwei Formeln reagieren kann, nämlich der Indolform I und der Indoleninform II[1]):

I. 

II. 

Die erstere ist festgelegt vor allem in den am Stickstoff alkylierten, acylierten und nitrosierten Derivaten, nach König[2]) auch in denjenigen Homologen mit freier Imidogruppe, welche in β-Stellung alkyliert sind, z. B. dem Skatol und den α, β-Dialkyl-Indolen. Hierher gehören auch die Kondensationsprodukte eines Moleküls Aldehyd mit zwei Molekülen α-substituierten Indolen vom Schema:

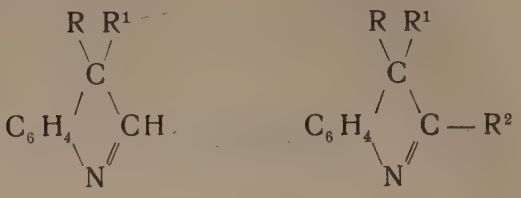


die Leukobasen der Rosindole.

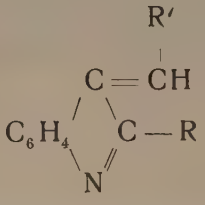
[1]) Der Name „Indolenin“ wurde von Plancher B. 31, 1493 eingeführt.

[2]) Journ. f. pr. Ch 84 [2], 194.

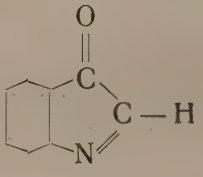
Die Indoleninform ist festgelegt in den α-Dialkyl- und α, β-Trialkyl-Indolen Brunners[1]) und Planchers[2]):



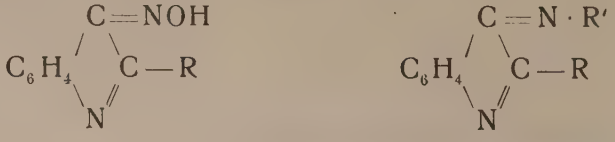
ferner in den Kondensationsprodukten aus α-substituierten Indolen mit je einem Molekül Aldehyd von Freund und Lebach[3]):



Nur von der Indoleninform läßt sich ein Keton ableiten, das hypothetische, einfache Indolenon III, das man kurz Indolon nennen kann:

III. 

Derivate desselben sind in großer Anzahl dargestellt. Als Beispiele seien hier nur die Isonitroso- und Iminoverbindungen:

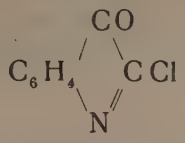


---

[1]) M. 16, 851, M. 17, 254.
[2]) Ber. 31, 1488.
[3]) Ber. 36, 308.

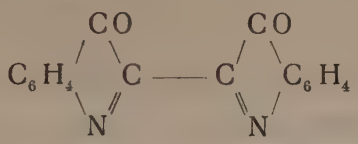
angeführt, deren Kenntnis wir besonders den Arbeiten Angelis[1]) verdanken.

Als Chlorsubstitutionsprodukt des Indolons III läßt sich das Isatin-chlorid:



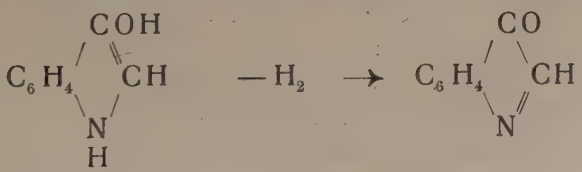
auffassen. Diese Verbindung gibt jedoch wenig Aufschluß über die Reaktionen dieser Körperklasse, da sie sich infolge der Reaktionsfähigkeit des Halogens wie ein Säureimidchlorid verhält.

Das erste wirkliche Indolon und zwar ein α, α'-Bisindolon hat L. Kalb[2]) durch wasserfreie Oxydation von Indigo erhalten. Diesem „Dehydroindigo“ kommt folgende Konstitution zu:



Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Verbindung, ihr abnormes Oxydations- und Additionsvermögen, ließen es wünschenswert erscheinen, das Indolon selbst oder wenigstens möglichst einfache Indolone kennen zu lernen.

Der am nächsten liegende Versuch einer Oxydation von Indoxyl in Ätherlösung mit Bleidioxyd nach dem Schema:



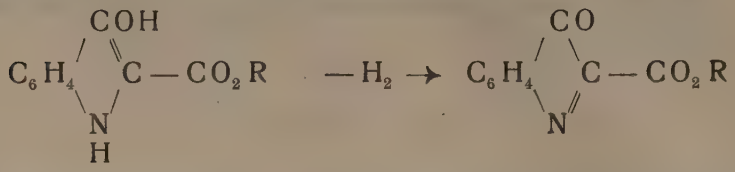
führte nicht zum Ziele.

---

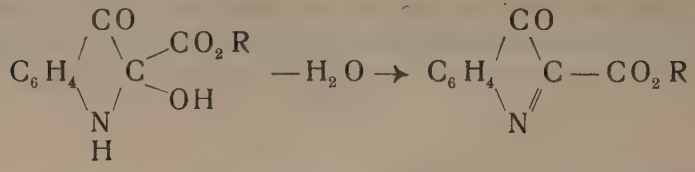
[1]) Angeli und Morelli R. A. L. 17, 697 [1908]. Vgl. außerdem F. B. Ahrens, Chem. Vorträge. Sonderausgabe aus der Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge Band XVII [1911] S. 17.

[2]) Ber. 42, 3643.

Die Möglichkeit, zu einem Indoloncarbonsäureester zu gelangen, bot die Oxydation des Indoxylsäureesters:

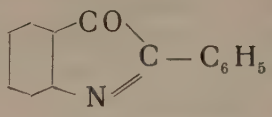


in indifferenten Mitteln. Er wird aber hiebei auffallend schwer angegriffen und ich konnte kein kristallisiertes Oxydationsprodukt erhalten. Schließlich versuchte ich auch noch denselben Körper durch Entwässerung des Indoxanthinsäureesters A. von Baeyers[1]):



zu gewinnen, hatte aber damit ebenfalls keinen Erfolg.

Indessen gelang mir die Darstellung eines 2-Phenylindolons der Formel IV:

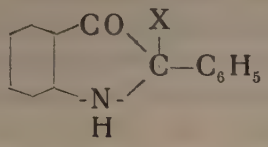


dessen eingehendes Studium den Hauptgegenstand vorliegender Arbeit bildet. Diese Verbindung besitzt nur schwache Oxydationskraft, dagegen ein stark ausgeprägtes Additionsvermögen. Außerdem macht sich bei ihr eine deutliche Basizität bemerkbar. Es ließ sich demgemäß scharf unterscheiden zwischen gelben, relativ beständigen Kohlenstoffadditionsprodukten und tief gefärbten, leicht dissoziierbaren Salzen. Die Entstehung der ersteren Körperreihe, die ich als „C-Additionsprodukte“ bezeichne, läßt sich durch Aufrichtung der Azomethindoppelbindung erklären, wobei sich der bewegliche Wasserstoff der betreffenden Addenden (z. B. der

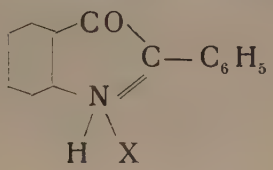
---

[1]) Ber. 15, 775.

Hydroxylwasserstoff des Alkohols) an den Stickstoff, der übrige Rest X an den Kohlenstoff addiert:



Die zweite Klasse von Additionsprodukten hat den Charakter von Ammoniumverbindungen und entspricht den sehr zersetzlichen Säureadditionsprodukten Schiffscher Basen, welche A. Hantzsch und O. Schwab[1]) [später F. Moore und R. D. Gale[2])] beschrieben haben und denen das allgemeine Schema



zugrunde liegt. Diese wahren Salze nenne ich „N-Additionsprodukte", z. B. die Salzsäureverbindung „Phenyl-indolon-N-Chlorhydrat".

Die über das α-Phenyl-indoxyl in der Literatur herrschende Unklarheit konnte durch Reduktion des Phenyl-indolons, welche mit Sicherheit zu jenem noch unbekannten Körper führen mußte, beseitigt werden.

Die Entstehung von Phenylindoxyl ist in wiederholten Fällen vermutet worden. Das amorphe Produkt, welches Laubmann[3]) beschrieb, kann schon nach der dort durchgemachten Behandlung unmöglich dieser empfindliche Körper gewesen sein. Die von mir dargestellte Verbindung ist auch gänzlich verschieden von derjenigen, welche E. Fischer und

---

[1]) Ber. 34, 829; vgl. O. Dimroth und R. Zoeppritz Ber. 35, 989.

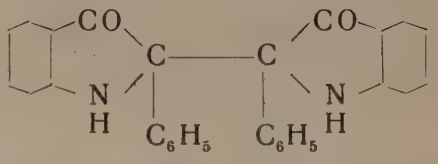
[2]) Americ. Chem. Soc. 30, 394 C. Bl. 1908, I, 1539. Vgl. Moore und Woodbridge, Americ. Chem. Soc. 30, 1001. C. Bl. 1908, II, 687. Pope und Fleming Journ. Chem. Soc. 93, 1914. C. Bl. 1909, I, 279.

[3]) A. 243, 246.

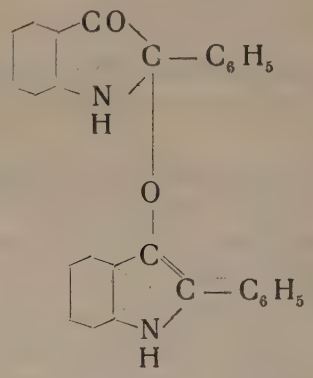
Hütz[1]) in Händen hatten, und für die E. Fischer[2]) neben der Indoxylformel auch die eines N-Oxy-phenylindols in Betracht zog. Durch die neueren Arbeiten von Angeli und Angelico[3]) dürfte ohnedies schon für die letztere Konstitution entschieden worden sein. Endlich kann auch der von ebendenselben Forschern dargestellten Verbindung vom Schmp. 225° nicht mehr die Konstitution des Phenylindoxyls zugestanden werden.

Bei der Reduktion des α-Phenyl-indolons begegnete ich einem schwer löslichen gelben Zwischenprodukt, welches auch durch gelinde Oxydation von α-Phenylindoxyl z. B. durch Luftsauerstoff entsteht. Für die Substanz konnten die folgenden beiden Formeln in Betracht kommen:

V.



VI.



Formel V stellt ein zweifach phenyliertes Indigweiß dar, Formel VI ein ätherartiges C-Additionsprodukt, entstanden durch Anlagerung eines Moleküls Phenyl-indoxyl mit seiner phenolartigen Hydroxylgruppe an die Azomethin-Doppelbindung eines Moleküls Phenyl-indolon. Das Verhalten des

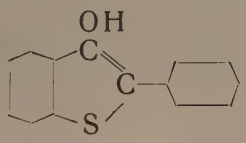
[1]) Ber. 28, 585 [1895].

[2]) Ber. 29, 2062 [1896]. Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Phenylindoxyl berichtet Henze Ber. 32, 3055.

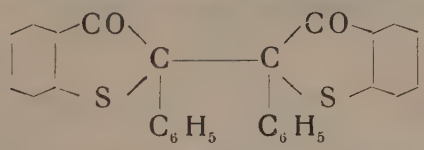
[3]) R. A. L. [5] 13, I, 226 [1904] 15, II, 761 [1906].

Körpers sprach nun sehr zugunsten der letzteren Konstitution. Dabei waren Erwägungen mit maßgebend, die eine neue Frage in den Vordergrund stellten. Es war nämlich zu ermitteln, ob Verbindungen der Konstitution V, also 2,2'-Diaryl-indigweißkörper, befähigt wären unter Umständen in zwei gleiche radikalartige Hälften mit dreiwertigem Kohlenstoff zu zerfallen, ähnlich wie Hexaphenyl-äthan in zwei Moleküle Triphenylmethyl. Die Beantwortung der Frage bildete das weitere Ziel meiner Untersuchungen.

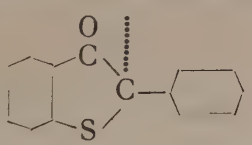
Um mit Sicherheit zu einem Diaryl-indigweiß zu gelangen, mußte man von einer Indoxylverbindung ausgehen, die sich nicht zu einem Indolon oxydieren ließ, bei deren Oxydation also auch die Bildung eines Additionsproduktes (entspr. VI S. 14) ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke ging ich auf die Thio-Reihe über und stellte das 2-Phenyl-3-Oxy-thionaphthen:



dar. Dieser farblose Körper läßt sich leicht zu einer schwach gelblichen Verbindung oxydieren, für welche die Konstitution VII wohl außer Zweifel steht:

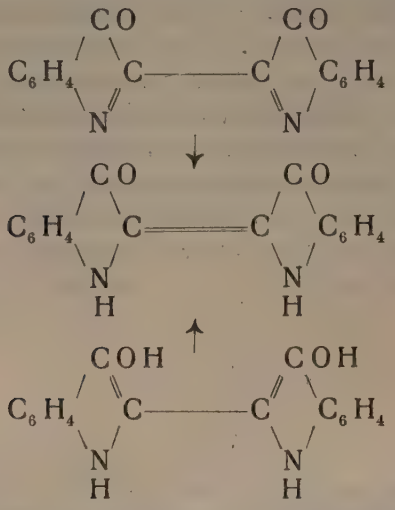
VII. 

Es hat sich nun in der Tat gezeigt, daß letztere beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln dissoziiert. Man erhält grün gefärbte Lösungen, deren Farbe beim Erkalten wieder zurückgeht, und in denen mit allergrößter Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein eines heterocyclischen Radikals:



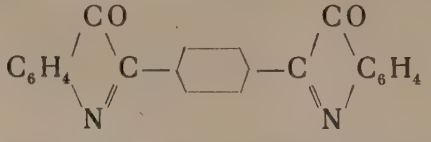
nachgewiesen werden konnte.

Den Schluß meiner Arbeit bildet die Beschreibung des *p*-Phenylen-bis-indols und seines Diketoderivates. In der Reihe der Verbindungen: Dehydro-indigo, Indigo und Indigweiß erscheint der Indigo als äußerst stabile, tiefgefärbte Oxydationszwischenstufe, die sich von ersterem durch Reduktion, von letzterem aus durch Oxydation erreichen läßt:

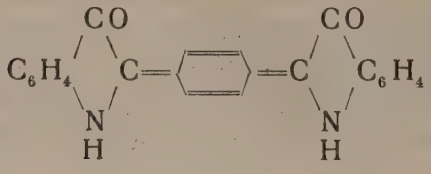


In analoger Weise erwartete ich zwischen *p*-Phenylen-bis-indolon (VIII) und *p*-Phenylen-bis-indoxyl (X) als Zwischenkörper ein *p*-Chinon-bis-indogenid (IX):

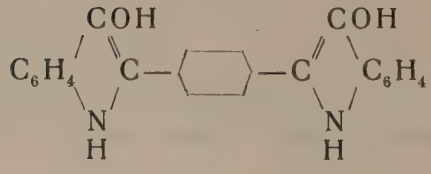
VIII.



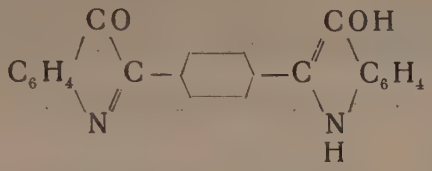
IX.



X.



Meine Vermutung hat sich aber nicht bestätigt. Es tritt wohl eine tiefgefärbte blaue Verbindung auf, die sowohl vom Bisindolon durch Reduktion als auch vom Bis-indoxyl aus durch vorsichtige Oxydation erhältlich ist. Die außerordentliche Zersetzlichkeit schließt indessen meiner Ansicht nach die Konstitution des Bisindogenides IX aus. Es dürfte sich entweder um ein *p*-Phenylen-indolon-indoxyl der Formel:

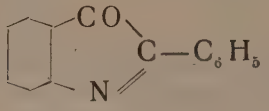


oder um ein chinhydronartiges Additionsprodukt von Bisindolon VIII und Bisindoxyl X handeln, in dem die beiden Komponenten durch Nebenvalenzbindung (also in anderer Weise und weniger fest als in dem C-Additionsprodukt: Phenylindolon-Phenylindoxyl VI S. 14) miteinander verknüpft sind.

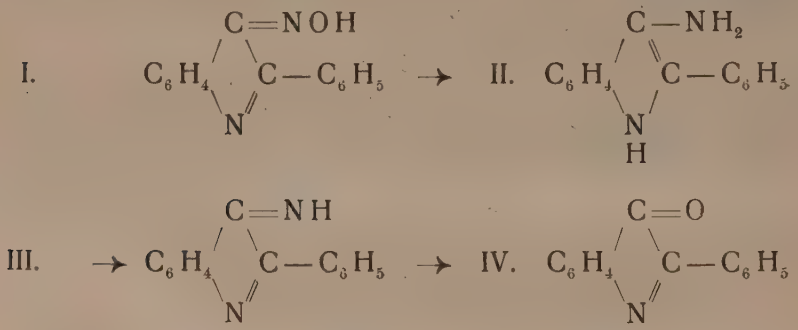
Theoretischer Teil.

I. Über 2-Phenyl-indolon und 2-Phenyl-indoxyl.

a) 2-Phenyl-indolon.



Zur Darstellung des 2-Phenyl-indolons schlug ich, vom 2-Phenyl-indol ausgehend, den durch folgende Formeln gekennzeichneten Weg ein:



Die beiden ersten Phasen, das 3-Isonitroso- und das 3-Amino-2-phenyl-indol (I. und II.) sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben[1]). Ihre Darstellungsmethoden wurden der Verarbeitung größerer Mengen angepaßt. Für die Reduktion des Isonitroso-Körpers erwies sich die Anwendung von Hydrosulfit in alkalischer Lösung als vorteilhaft.

Oxydiert man Amino-phenyl-indol (II.) in wässeriger Lösung z. B. mit Eisenchlorid in heißer, verdünnter Salz-

[1]) Besonders E. Fischer und Th. Schmitt B. 21, 1071 [1888]; V. Castellana und A. d'Angelo R. A. L. [5] 14, II, 145 C. 1905 II, 899.

säure, so erhält man unreines Phenyl-indolon als gelbrote, ölige Ausscheidung, die den Wasserdämpfen, mit denen es schwer flüchtig ist, einen charakteristischen, chinonähnlichen Geruch verleiht. Die Gewinnung der reinen, kristallisierten Substanz gelang erst, als ich in indifferenten Mitteln arbeitete und die Base durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol zunächst in das 3-Imino-2-phenyl-indol (III.) verwandelte. Dieses ließ sich dann mittels ätherischer Oxalsäure glatt zum Indolon (IV.) verseifen.

Auf eine bequemere Darstellungsweise kam ich später. Sie beruht auf der Behandlung des Phenyl-indolon-Chlorhydrates mit gepulvertem Kalk in indifferenten Mitteln. Dieses Chlorhydrat entsteht leicht beim Übergießen des Imins mit kalter, rauchender Salzsäure unter Salzbildung und gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak.

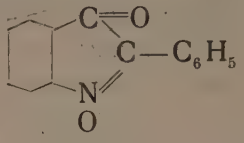
Das in Substanz orangegelb, in Äther rein gelb gefärbte Imino-phenyl-indol[1]) zeigt das Verhalten eines Chinondiimins und besitzt ziemlich kräftiges Oxydationsvermögen. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure setzt es sofort Jod in Freiheit. Hierbei, wie durchweg bei saurer Reduktion, liefert es nicht Amino-phenyl-indol zurück, sondern wird als unlösliches, tief indigoblaues Salz eines Farbstoffes gefällt, den ich nach vorläufigen Beobachtungen für ein Kondensationsprodukt von Amin und Imin halte. Er entsteht auch aus Phenyl-indolon und Amino-phenyl-indol. Die Farbstoffbase ist violett, ihre Lösung in Eisessig grün. Es handelt sich um denselben Körper, der das Amino-phenyl-indol leicht als Verunreinigung, hervorgerufen durch Luftoxydation, begleitet und den bei dieser Gelegenheit bereits E. Fischer (l. c.) erwähnt hat.

Phenyl-indolon bildet scharlachrote Kristalle. Es schmilzt bei 102°. Weiter erhitzt, verflüchtigt es sich anscheinend unzersetzt zu gelbroten Dämpfen, welche die Atmungsorgane heftig angreifen. Mit Wasser- und auch mit Benzol-Dämpfen ist die Substanz etwas flüchtig.

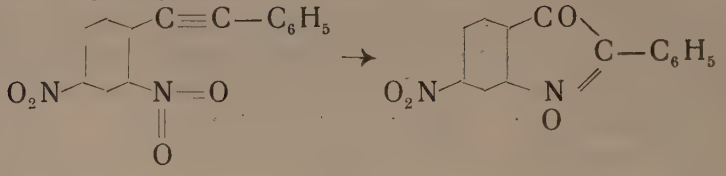
---

[1]) Das am Stickstoff phenylierte Derivat desselben erhielten Angeli und Morelli aus 2-Phenyl-indol mit Nitrosobenzol nach der Ehrlich-Sachs'schen Reaktion R. A. L. 17, 697 [1908].

Das Verhalten des Körpers zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit einer nahestehenden interessanten Verbindung der Formel:



welche Angeli und Angelico[1]) beschrieben haben und zu deren Substitutionsprodukten kürzlich Pfeiffer[2]) aus O-Nitro-phenylacetylenen durch eine merkwürdige Lichtsynthese gelangte:



b) Oxydationsvermögen des Phenylindolons.

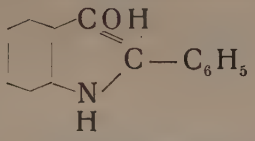
Der chinoide Charakter des Phenyl-indolons kommt in der Hydrierbarkeit des konjugierten Systems O=C—C=N zum Ausdruck. Sein Oxydationsvermögen ist nur schwach und dürfte das des Naphtho-*o*-chinons nur wenig übertreffen. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure setzt es nur spurenweise Jod in Freiheit (nachweisbar mittels der Stärkereaktion). Auffallend fand ich, daß die Oxydationskraft des Phenylindolons geringer ist als die des Imino-phenyl-indols. Die beider Körper ist außerordentlich viel schwächer als die des Dehydro-indigos.

Wie ist nun nach diesem Ergebnis das enorme Oxydationsvermögen des Dehydroindigos, der ja nur eine Verdoppelung des Indolonkomplexes darstellt, zu erklären? Die beiden, den Indolonringen angehörenden konjugierten Systeme im Dehydroindigo reagieren nicht für sich allein. Sie sind in einer Weise verknüpft, daß ein neues System, nämlich N=C—C=N gebildet wird, an dessen Enden sich in der Tat die „Pole“ des Dehydroindigos befinden. Da einem derartigen System, für sich betrachtet, keine wesentlich andere Oxydationskraft zukommt als dem im Indolon enthaltenen

[1]) R. A. L. [5] 13, I, 255.
[2]) Ber. 45, 1819 [1912].

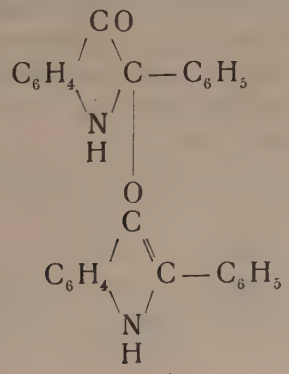
O=C—C=N, so muß man die Eigenschaften des Dehydroindigos unter der Annahme verstehen, daß dieses System durch den Einfluß der in Konjugation dazu stehenden Carbonylgruppen so sehr in seinem negativ ungesättigten Charakter verstärkt wird.

Bei der Reduktion des α-Phenyl-indolons entsteht als Endprodukt das in Substanz (Blättchen), wie auch in Lösung farblose α-Phenyl-indoxyl, dem folgende Formel zukommt:



Es schmilzt teilweise unter Rotfärbung zwischen 140—145°. An der Luft oxydiert es sich leicht zu einem schwer löslichen, gelben Körper, der einer beständigen Oxydationszwischenstufe zwischen Indoxyl und Indolon entspricht und durch energische Oxydationsmittel vollends in Phenyl-indolon übergeht. Momentan tritt die Bildung des gelben Körpers durch Luftoxydation ein beim Lösen des Phenyl-indoxyls in Natronlauge. Eine farblose alkalische Lösung des letzteren ist nur bei Anwendung von Zinn-oxydul-Alkali erhältlich. Sie verhält sich wie eine Küpe, indem sie von der Oberfläche her den erwähnten gelben Körper ausscheidet.

Die Analyse desselben ergab eine Zusammensetzung, die zwischen der des Phenylindolons und des Phenyl-indoxyls liegt. Wie schon in der Einleitung erwähnt, erkläre ich seine Bildung durch Anlagerung eines Moleküls Indoxyl an ein Molekül Indolon unter Aufrichtung der Azomethin-doppelbindung:



Die Verbindung ist also analog konstituiert den später zu besprechenden „C-Additionsprodukten“ des Phenylindolons z. B. demjenigen mit Alkohol. Erhitzt man die Substanz in indifferenten Mitteln, wie Xylol, so geht die unzersetzt nur wenig lösliche Verbindung unter Dissoziation und Orangefärbung in Lösung. Beim Erkalten kristallisiert unter Aufhellung der Farbe wieder der gelbe Körper aus. Meine Auffassung bezüglich der Konstitution dieser Verbindung wird noch gestützt durch die spektroskopische Untersuchung der dissoziierten Lösung, welche die gleiche kontinuierliche Absorption zeigt, wie eine Lösung von reinem Indolon und in keiner Weise auf das Vorhandensein eines Radikals schließen läßt. Damit im Einklang steht die Reaktion des Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure. Er löst sich in diesem Mittel mit der gleichen tiefroten Farbe wie reines Indolon — die gleichzeitige Anwesenheit von Phenylindoxyl stört die Reaktion nicht, wie durch Versuch festgestellt wurde — und verhält sich hierin analog den übrigen gelben C-Additionsprodukten z. B. demjenigen mit Alkohol.

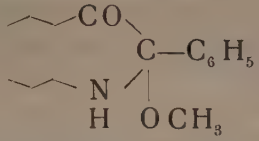
c) Additionsprodukte und Salze des 2-Phenyl-indolons.

Ein bedeutendes Interesse bot weiterhin die Frage, inwieweit die Azomethingruppe des Phenylindolons ähnlich abnorme Additionsfähigkeit zeigen würde wie die des Dehydroindigos. Die Untersuchung ergab, daß diese Eigenschaft auch hier stark ausgeprägt ist, wenngleich nicht in dem Maße wie bei jener Verbindung. Hingegen macht sich beim Phenylindolon eine deutliche Basizität bemerkbar. Dieses Verhalten kam insofern sehr erwünscht, als es eine scharfe Unterscheidung zwischen einer Reihe gelber „C-Additionsprodukte“ und einer Reihe rot gefärbter wahrer Salze mit fünfwertigem Stickstoff ermöglichte. Es führte dies nämlich nebenbei zu einer Entscheidung für die noch zweifelhafte Konstitution des Dehydroindigo-Chlorhydrates, wovon im Folgenden noch die Rede sein wird.

1. C-Additionsprodukte.

Neben der Anlagerung von Bisulfit, die nicht weiter auffällt, beobachtete ich eine solche von Wasser, Ammoniak,

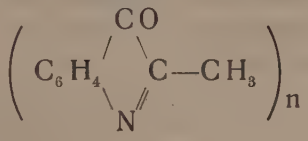
Anilin, Alkohol, Phenol und schwachen Säuren, wie Essigsäure und Propionsäure. Diese Additionsprodukte sind sämtlich hellgelb gefärbt. Sie entsprechen in ihrem ganzen Verhalten der gleichen Gruppe von Dehydro-indigo-Derivaten und dürften ebenfalls unter Aufrichtung der Azomethin-Doppelbindung zu formulieren sein, z. B. das schwer dissoziierende Methylalkoholat in folgender Weise:



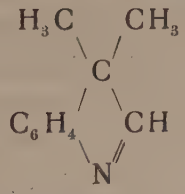
Analoge Zusammensetzung haben die leichter dissoziierenden basischen Additionsprodukte und die Bisulfitverbindung.

Hydrat, Acetat und Propionat enthalten auf je ein Molekül der Addenden drei Moleküle Phenylindolon, leiten sich also vermutlich von einem Trimolekularen des Ketons ab.

Diese Annahme dürfte um so mehr berechtigt sein, als auch schon von anderer Seite Polymerisation von Indoleninderivaten beobachtet worden ist. So vermutet Wagner[1]) in einem Oxydationsprodukt des 3-Amino-2-Methylindols ein Polymeres vom 2-Methyl-indolon:



Die angegebene Beschreibung des Körpers macht seine Vermutung angesichts der Eigenschaften des nunmehr bekannten einfachen Phenyl-indolons zur Gewißheit. Brunner[2]) beobachtete die Umwandlung des 3-Dimethyl-indolenins:



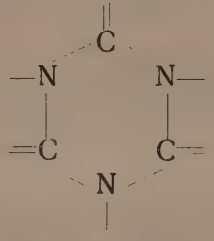
in ein Trimolekulares.

[1]) A. 242, 387. [2]) M. 16, 849.

Die Annahme eines trimeren Indolons als Grundkörpers eines Teiles der erwähnten gelben Additionsprodukte läßt sich mit meiner Anschauung über ihre Konstitution als C-Additionsprodukte wohl vereinbaren. Die Säuren sind sehr fest gebunden. Kochendes Wasser und Toluol bewirken keine merkliche Veränderung. Sicher liegen keine Salze vor. Erst beim Kochen mit Eisessig, Benzaldehyd oder Nitrobenzol erhält man gelbrote Lösungen von Phenyl-indolon. Dämpfe dieser freien Verbindung geben alle Additionsprodukte beim trockenen Erhitzen.

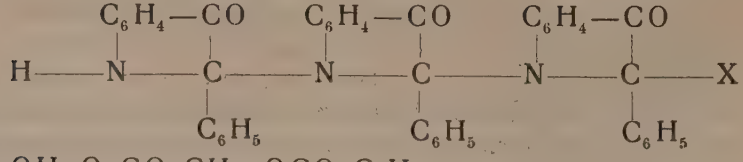
Bezüglich der Konstitution des trimeren Ketons würde eine Verkettung der Moleküle mittels der Azomethingruppen nach Schema A:

A.



wie sie auch z. B. im Anhydro-formaldehyd-anilin angenommen wird, die Dissoziationsfähigkeit zur einfachen Verbindung gut erklären. Dem Hydrat, Acetat und Propionat wäre dann das offene Schema B zugrunde zu legen.

B.



$X = OH,\ O \cdot CO \cdot CH_3,\ OCO \cdot C_2H_5.$

2. N-Salze.

Scharf unterschieden von der Reihe gelber Additionsprodukte sind die äußerst leicht dissoziierenden, tief gefärbten Verbindungen des Phenyl-indolons mit starken Säuren.

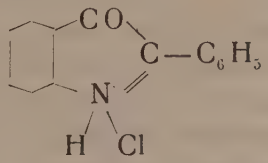
Das Chlorhydrat ist in Pulverform braunrot. Seine Lösung in Chloroform, welches bei Zusatz von etwas Salzsäure geringe Mengen undissoziiert aufnimmt, zeigt ein reines, tiefes Rot. Ohne Zusatz von Säure dissoziiert der Körper in indifferenten

Mitteln schon in der Kälte und man erhält nur orangefarbene Lösungen des freien Ketons. Phenol löst das Chlorhydrat unzersetzt mit bräunlichroter Farbe; beim Erhitzen tritt Umschlagen nach Gelb ein, wohl unter Bildung von Phenyl-indolon-C-Phenolat. Wasser zersetzt zu Salzsäure und Indolonhydrat. Wahrscheinlich entsteht hier das in Wasser lösliche Hydrat der monomolekularen Verbindung. Alkohol gibt momentan gelbes Alkoholat.

Dieselbe tiefrote Farbe wie das undissoziiert gelöste Chlorhydrat besitzt auch die Lösung des Ketons in konzentrierter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Eis scheidet sich zunächst das in verdünnter Säure schwer lösliche Phenyl-indolon-N-Sulfat in rotbraunen Nadeln aus. Bei weiterem Verdünnen erfolgt Dissoziation zu hellgelbem Hydrat.

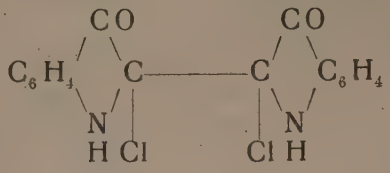
Während Eisessig und Propionsäure wie indifferente Mittel, nämlich mit Orange-Farbe lösen — die Ausscheidung der entsprechenden C-Additionsprodukte beginnt erst nach einiger Zeit — ist die Lösung des Ketons in der starken Ameisensäure rot und diejenige einer Chloroformlösung von Trichloressigsäure gleicht in der Farbtiefe fast vollständig dem Sulfat und Chlorhydrat. Verdünnen mit Äther bewirkt Dissoziation unter Orangefärbung.

Daß bei der Salzbildung ungesättigt substituierter Schiffscher Basen Farbvertiefung eintritt, ist schon wiederholt beobachtet worden[1]). Nun handelt es sich sowohl beim Phenyl-indolon wie beim Dehydroindigo um solche, durch Anwesenheit der ungesättigten Carbonyle stark beeinflußte Azomethine. Die tiefgefärbten Verbindungen, die man, wie bereits erwähnt, aus Phenylindolon und starken Säuren erhält, sind daher als wahre Salze mit fünfwertigem Stickstoff zu betrachten und das Phenyl-indolon-chlorhydrat z. B. ist in folgender Weise zu formulieren:



[1]) A. Hantzsch und O. Schwab Ber. 34, 832. Vgl. im übrigen L. Semper A. 381, 245.

Die Konstitution des gelben Dehydro-indigo-chlorhydrates war bisher noch zweifelhaft. Nach seiner leichten Dissoziierbarkeit konnte man es für ein wahres Salz halten. Dann müßte es aber tiefer gefärbt sein als seine Base, der Dehydroindigo. Die gelbe Farbe dieses Chlorhydrates spricht also nicht für eine salzartige Konstitution, sondern läßt es als C-Additionsprodukt:

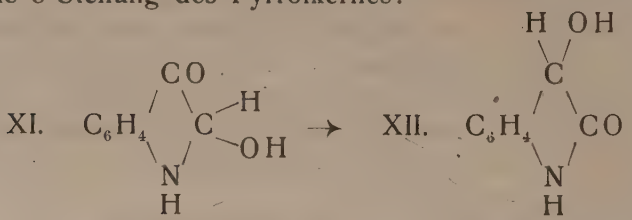


erscheinen.

Diese Auffassung erfährt dadurch noch eine Bestätigung, als auch ein Vertreter der N-Salzreihe vorhanden ist, nämlich das Dehydroindigo-sulfat, welches in der sehr zersetzlichen blauen Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure enthalten ist.

d) Phenylwanderung im Pyrrolkern.

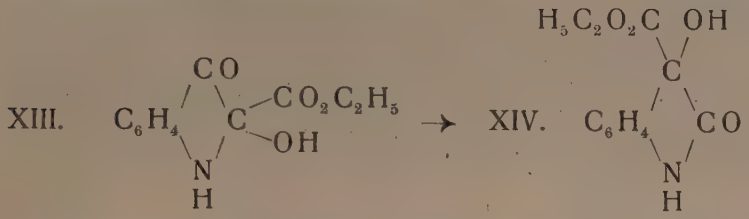
L. Kalb hatte die Beobachtung gemacht[1]), daß bei den Spaltungen des Dehydroindigos durch Säuren und Alkalien statt des zu erwartenden 2-Oxy-indoxyls (XI) Dioxindol (XII) erhalten wird. Die hier anzunehmende Umlagerung beruht auf der Wanderung eines Wasserstoffatomes aus der 2-Stellung in die 3-Stellung des Pyrrolkernes:



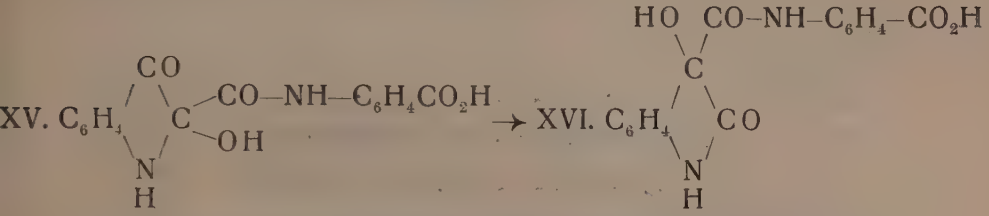
Nach L. Kalb[1]) vollführt bei Ersatz des fraglichen Wasserstoffatomes durch die Carboxylgruppe auch diese, selbst wenn sie mit schweren Resten verbunden ist, die gleiche Wanderung. So bewies er, daß der Indoxanthinsäureester (XIII) sich durch

[1]) Ber. 44, 1455 [1911].

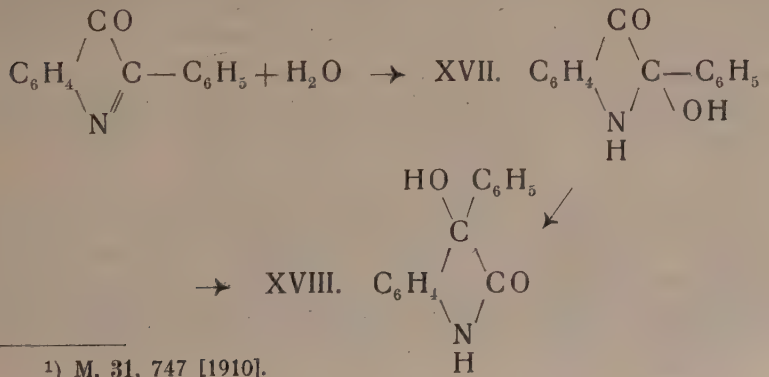
Einwirkung von Sodalösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Dioxindol-3-carbonsäureester XIV



umlagert und aus Dehydroindigo statt des zu erwartenden 2-Oxy-indoxyl-2-carbonsäurederivates (XV) der entsprechende Dioxindolkörper (XVI) entsteht:

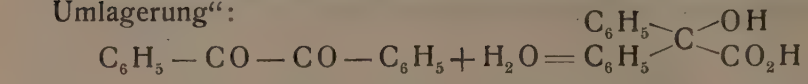


Nach diesen Ergebnissen schien es nicht unwahrscheinlich, daß auch im Phenyl-indolon die Phenylgruppe zur Wanderung befähigt sei. Tatsächlich löst sich der Körper beim Erwärmen mit verdünnter alkoholhaltiger Natronlauge allmählich unter Entfärbung auf. Säuert man eine solche Lösung an, so fällt das von M. Kohn[1]) beschriebene 3-Phenyl-dioxindol (XVIII) in farblosen Nadeln aus. Wahrscheinlich ist hiebei das Phenylindolon-hydrat oder 2-Phenyl-2-Oxy-indoxyl Zwischenprodukt (XVII):

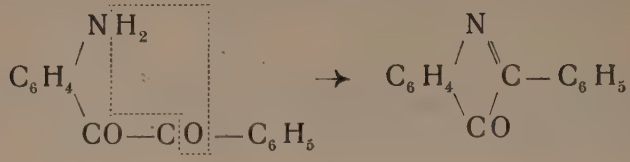


[1]) M. 31, 747 [1910].

Die Analogie dieser Wanderung mit der „Benzilsäure-Umlagerung“:



auf die L. Kalb schon früher hingewiesen hat[1]), ist hier vollkommen; denn das Phenyl-indolon ist im Grunde nichts anderes als eine cyclische Schiffsche Base des Benzils:



II. Über 2-Phenyl-3-Oxythionaphthen und 2,2′ Diphenyl-thioindigweiß.

a) 2-Phenyl-3-Oxythionaphthen.

Für das gelbe Oxydationszwischenprodukt zwischen Phenylindoxyl und Phenylindolon (s. S. 14) hielt ich, wie schon erwähnt, die Konstitutionsformel eines Indigweißderivates deshalb für unwahrscheinlich, weil es beim Erhitzen in indifferenten Mitteln in Phenylindoxyl und Phenylindolon dissoziiert. Nach meiner Anschauung hätte nämlich bei der Dissoziation eines Indigweiß-Körpers ein leicht nachweisbares Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff entstehen müssen.

Dieser Schlußfolgerung steht nun der Einwand gegenüber, ein solches, zweifellos wenig beständiges Radikal könne sich im Entstehungszustande unter Wasserstoffverschiebung in das erwähnte Gemisch von Indolon und Indoxyl umwandeln, gemäß dem von H. Wieland für die Selbstzersetzung organischer Radikale aufgestellten allgemeinen Schema:

$$2\,RH = R + RH_2.$$

Wenn auch die Schwefelsäurereaktion gegen diesen Einwand spricht, so schien es mir doch von Interesse zu prüfen, ob ein in seiner Konstitution gemäß V. S. 14 sicher stehendes Diarylindigweiß überhaupt zur Dissoziation in Radikale befähigt sei.

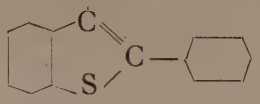
[1]) Ber. 44, 1459.

Nach dem Gesagten war es hiefür vor allem nötig, die Bildungsmöglichkeit eines Körpers von der Oxydationsstufe der Indolone auszuschließen und daher von einem Indoxyl auszugehen, das keine freie Imidogruppe besitzt.

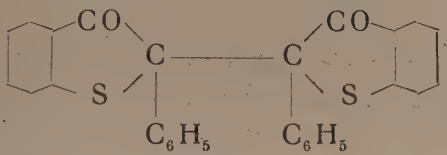
In dieser Absicht stellte ich das

2-Phenyl-3-Oxythionaphthen

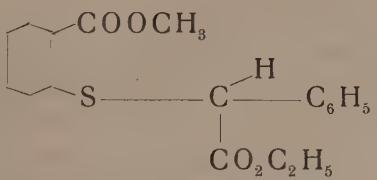
OH

XX. 

dar. Meiner Erwartung entsprechend lieferte dasselbe leicht ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Oxydationsprodukt, für welches wohl nur die Formel eines 2,2-Diphenyl-thioindigweißes (XIX.) in Betracht kommt:

XIX. 

Die Synthese des ersteren (XX) suchte ich zunächst vergeblich durch Behandeln von Benzylthiosalicylsäure oder deren Ester mit Kondensationsmitteln zu verwirklichen[1]). Ich erreichte dann aber mein Ziel, als ich Benzyl-thiosalicyl-carbonsäurediester



erhältlich aus Natriumthiosalicylsäureester und Phenyl-bromessigester, mit Natriumäthylat in Alkohol-Äther erwärmte. Der Heteroring schließt sich dabei leicht und glatt unter Abscheidung von Natriumcarbonat.

---

[1]) Auch A. Apitzsch (Ber. 46, 3091 [1913]), welcher kürzlich das 2-*p*-Nitrophenyl-3-Oxythionaphthen in analoger Weise erhielt, versuchte diese Synthese auf die Gewinnung des einfachen Körpers anzuwenden, hatte aber damit ebenfalls keinen Erfolg.

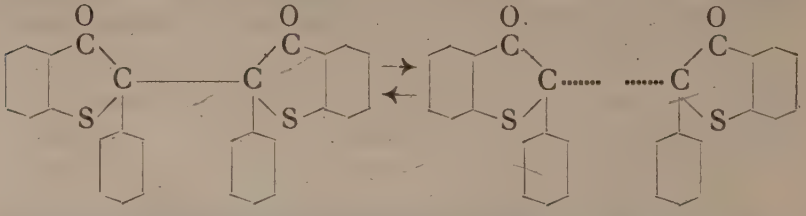
2-Phenyl-3-Oxythionaphthen ist farblos und schmilzt bei 103—104°. In den gebräuchlichen Mitteln löst es sich leicht und ohne Fluoreszenz[1]). Die gleichfalls farblose Lösung ist nicht merklich luftempfindlich und scheidet auf Säurezusatz den Körper wiederum unverändert aus.

b) 2,2′-Diphenyl-thioindigweiß und sein Verhalten gegen Lösungsmittel.

Der Körper wird aus alkalischer Lösung durch Ferricyankalium als gelblicher Niederschlag gefällt, der aus Benzol in kleinen, ganz schwach grünstichig-gelblichen Prismen kristallisiert. Sie schmelzen, rasch erhitzt, bei 231° zu einer gelb-grünen Flüssigkeit. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist die Substanz recht beständig. Selbst Hydrosulfit in kochender Natronlauge vermag sie nicht unter Rückbildung von Phenyl-oxy-thionaphthen zu lösen, ein Umstand, der mir eine phenolsuperoxyd-artige Konstitution auszuschließen scheint.

In niedrig siedenden Mitteln (Benzol, Chloroform) löst sich Diphenyl-thioindigweiß schwer und praktisch unzersetzt. Die Lösungen sind in der Kälte so gut wie farblos, nur bei Kochtemperatur, besonders in dicker Schicht, erscheinen sie grünlichgelb.

Höher siedende Mittel, wie Xylol, Nitrobenzol, Naphthalin, Solventnaphtha, Benzoesäureester, liefern in der Hitze gelbgrüne bis smaragdgrüne Lösungen. Je höher die Temperatur, desto intensiver ist die Grünfärbung. Beim Erkalten geht sie wieder vollständig zurück. Offenbar handelt es sich hier um einen Dissoziationsprozeß und man darf wohl annehmen, daß der erwartete Zerfall des Moleküls in zwei gleiche radikalartige Hälften vorliegt, gemäß der Gleichung:



[1]) Im Gegensatz zum Phenylindoxyl (Seite 21), welches in Äther starke blauviolette Fluoreszenz zeigt.

Lösungen solcher Dissoziationsgleichgewichte müssen nach J. Piccard[1]) beim Verdünnen eine charakteristische Abweichung vom Beerschen Gesetz zeigen, indem hiebei die Dissoziation zunimmt und daher die Farbe des Dissoziationsprodukts immer mehr hervortritt. Es konnte diese Erscheinung in der Tat auch in vorliegendem Falle durch folgenden Versuch nachgewiesen werden.

In zwei großen Reagenzgläsern von gleichem Durchmesser wurden 5 bezw. 25 g Benzoesäureäthylester in einem Bade von reiner Schwefelsäure auf die konstante Temperatur von 150° geheizt. Die Verwendung einer Porzellanschale als Badbehälter gestattete es, den Inhalt der beiden Gläser auf weißem Untergrund durch Einblicken von oben her gut zu beobachten und die nachher auftretenden Lösungsfarben zu vergleichen. Es wurden nun je 0,16 g Diphenylthioindigweiß gleichzeitig in den verschiedenen Benzoesäureestermengen aufgelöst. Das Ergebnis war, daß die verdünnte Lösung beträchtlich intensivere Grünfärbung zeigte als die konzentriertere.

Reaktionen des Radikals.

Selbstzersetzung. Bei längerem Erhitzen färben sich die grünen Lösungen, je nach Temperatur und Art des Lösungsmittels, allmählich oder rascher, bleibend gelb. In kochendem Nitrobenzol beispielsweise nach einigen Minuten. Aus einer solchen Lösung kristallisierte nach dem Eindampfen ein anscheinend hochmolekularer Körper, der noch nicht näher untersucht wurde. Er ist bei 350° noch fest. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter, in dünner Schicht rosaroter Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure verschwindet.

Verhalten gegen Brom. Versetzt man die grüne Lösung in Nitrobenzol mit verdünnter Bromlösung im gleichen Mittel, so tritt Entfärbung und Bromabsorption ein. Die

---

[1]) J. Piccard, „Das kolorimetrische Verdünnungsgesetz und seine Anwendung auf Triphenyl-methyl". Ann. 381, 347 [1911].

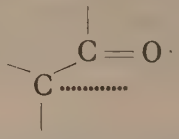
Grünfärbung erscheint auch beim Kochen nicht, tritt aber sofort wieder auf bei Zugabe von Zinkstaub oder Kupferbronze.

Einwirkung von Sauerstoff. Die Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff ist geringer als bei den Triarylmethylen; so läßt sich beim Umschütteln der grünen Lösung im Reagenzglase keine Veränderung beobachten. Anders aber, wenn man in die grüne Lösung, beispielsweise in Benzoesäureester von 150°, einen Sauerstoffstrom einleitet. Die Farbe geht dann binnen weniger Minuten in eine hellbraune über. War das Lösungsmittel schon vorher mit Sauerstoff gesättigt, so löst sich das Indigweißderivat fast momentan mit brauner Farbe.

Oxydationsvermögen. Hydrochinon bewirkt Umschlagen der grünen Lösungen nach hellgelb. Es wird dabei zu Chinon oxydiert, wie aus der Braunviolettfärbung mit Dimethylanilin[1]) hervorgeht.

Es liegt nahe, die für ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff auffallenden Oxydationswirkungen und die relativ — im Vergleich zu den Triarylmethylen — geringe Luftempfindlichkeit auf die Anwesenheit der dem Methankohlenstoffatom benachbarten Ketogruppe zurückzuführen.

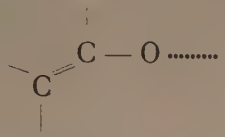
α-Keto-methyle waren bis vor kurzer Zeit noch unbekannt. Über den ersten Fall hat neuerdings R. Pummerer[2]) berichtet. Gemeinsam mit F. Frankfurter erhielt dieser Forscher aus Oxy-binaphthylenoxyd eine bimolekulare braungelbe Verbindung von sehr merkwürdigen Eigenschaften. Sie dissoziiert mit Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise unter Bildung eines violettroten Radikals, für welches Pummerer neben der Formel eines α-Keto-methyls:



[1]) Die Kenntnis des Nachweises kleiner Mengen Chinon in indifferenter Lösung durch die Violettfärbung mit Dimethylanilin verdanke ich Herrn R. Pummerer.

[2]) In dem Vortrag „Über ein neues organisches Radikal", gehalten auf der 58. Jahresversammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien. Vgl. Ref. in der Chem.-Ztg. 1913, Nr. 115, S. 1158.

mit dreiwertigem Kohlenstoff auch die tautomere eines „Aroxyls“:



mit einwertigem Sauerstoff in Betracht zieht.

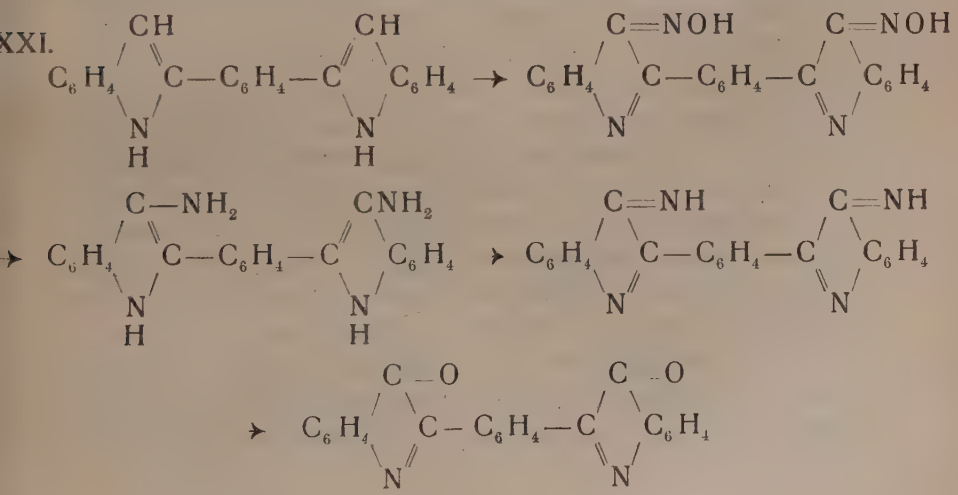
Das Verhalten meines fraglichen Radikals erinnert in mancher Hinsicht an die Eigenschaften desjenigen von Pummerer und Frankfurter. An eine Molekulargewichtsbestimmung war bei der Vergänglichkeit der grünen Lösung nicht zu denken. Erwähnt sei noch, daß dieselbe kein besonders charakteristisches Spektrum zeigt. Ob auch hier eine analoge Tautomerie vorliegt, kann nach dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial noch nicht gesagt werden.

III. *p*-Phenylen-bis-indol und Diketoderivate.

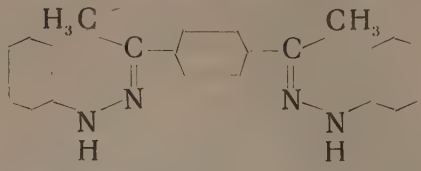
a) *p*-Phenylen-bis-indol.

Zur Gewinnung des *p*-Phenylen-bis-indolons wandte ich das bei der Darstellung des α-Phenyl-indolons erprobte Verfahren an, indem ich das *p*-Phenylen-bis-indol XXI in der durch folgende Formeln skizzierten Weise weiter verarbeitete:

XXI.

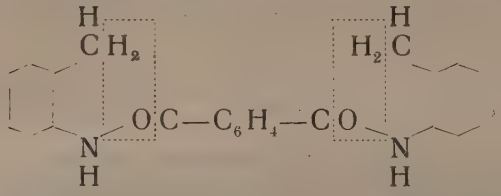


Das *p*-Phenylen-bis-indol erhielt ich nach der Methode von E. Fischer in guter Ausbeute aus *p*-Diacetyl-benzol-osazon



mittels Chlorzinkschmelze.

Später arbeitete ich auch nach dem mittlerweile von Madelung[1]) veröffentlichten Verfahren, dessen Vorteil in der leichteren Beschaffung des Ausgangsmaterials liegt, das jedoch im günstigsten Falle nur 50% Ausbeute liefert. Ich erhielt danach das *p*-Phenylen-bis-indol durch Verschmelzen von Terephtalyl-*o*-ditoluid mit Kalium-natrium-äthylat.



Das *p*-Phenylen-bis-indol ist ein außerordentlich beständiger gelber Körper, der selbst oberhalb 350° unzersetzt bleibt. Die sehr verdünnte alkoholische Lösung zeigt violette, die in konzentrierter Schwefelsäure sehr intensive gelblichgrüne Fluoreszenz. Auffallenderweise bildet dieses Indol unter Farbvertiefung (rote) Salze mit starken Säuren.

Das *p*-Phenylen-bis-indol wurde mit Amylnitrit in Eisessig nitrosiert. Dabei erhielt ich das *p*-Phenylen-di-isonitroso-bis-indol in Form einer orangegelben, amorphen Masse, aus der sich kein einheitlich kristallisiertes Produkt gewinnen ließ. Leichter isolierbar war dagegen das in schönen roten Prismen kristallisierende Diacetylderivat, das beim Kochen des Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid entsteht.

Für die Reduktion des *p*-Phenylen-diisonitroso-bis-indols erwies sich die Anwendung von Zinnchlorür als vorteilhaft. Das gelblich gefärbte *p*-Phenylen-diamino-bis-indol ist in seinen Eigenschaften dem Amino-phenyl-indol sehr ähnlich. An der

[1]) Ber. 45, 1128.

Luft färbt es sich grünlich. Bei gemäßigter Oxydation entsteht ein brauner Farbstoff als Zwischenprodukt, der sich in Eisessig mit grüner Farbe löst und demjenigen entspricht, welcher sich aus Amino-phenyl-indol durch Luftoxydation bildet[1]).

b) *p*-Phenylen-bis-indolon.

Behandelt man *p*-Phenylen-diamino-bis-indol mit Bleidioxyd in Xylol, so wird es zur entsprechenden Bis-diiminoverbindung dehydriert. Diese liefert bei der Verseifung unter Abspaltung der Iminogruppen das rote *p*-Phenylen-bis-indolon, welches sich in seinem Oxydations- und Additionsvermögen dem 2-Phenyl-indolon analog verhält. Starke Säuren liefern tiefgefärbte Salze. Mit konzentrierter Salzsäure färbt es sich violettrot, ohne in Lösung zu gehen. Mit der gleichen Farbe wird es in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Aus der Chloroformlösung des freien Diketons scheidet ätherische Salzsäure das Chlorhydrat als violettroten Niederschlag ab, welcher in Berührung mit Wasser sofort dissoziiert.

c) Reduktion und blaues Zwischenprodukt.

Das in Wasser suspendierte *p*-Phenylen-bis-indolon läßt sich mit Zinnchlorür zum *p*-Phenylen-bis-indoxyl reduzieren, eine leicht oxydable Substanz, die sich in Äther mit hellgelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz löst.

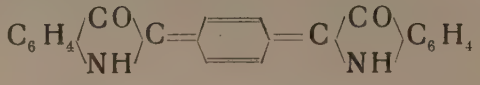
Bei allmählicher Zugabe des Reduktionsmittels erhält man einen tiefblau gefärbten Körper als Zwischenprodukt, das umgekehrt auch durch Oxydation des *p*-Phenylen-bis-indoxyls erhalten wird, wenn man dessen ätherische Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder besser mit wenig Eisenchlorid durchschüttelt. Der Körper ist außerordentlich unbeständig. So erhält man beim Lösen in indifferenten Mitteln nur die rote Lösung des Bis-indolons; selbst beim Waschen mit Äther tritt Verfärbung und allmähliche Zersetzung ein.

Die große Luftempfindlichkeit erinnert lebhaft an diejenige des 2-Phenyl-indoxyls.

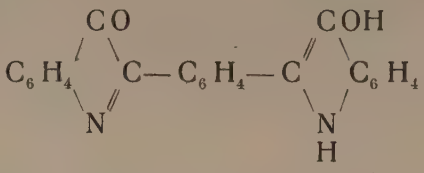
---

[1]) Seite 19.

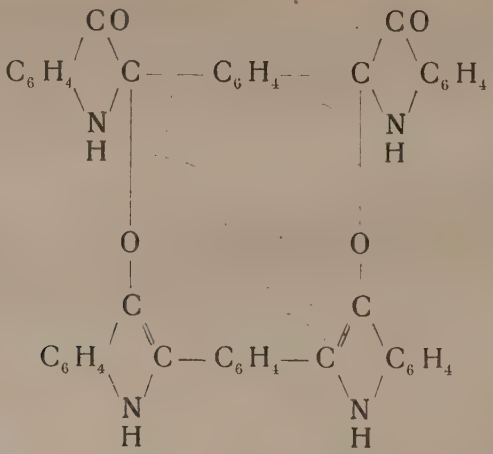
Es dürfte daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kein chinoider Farbstoff der Formel:



vorliegen, sondern vielmehr ein chinhydronartiges Additionsprodukt von Bisindolon und Bisindoxyl, die durch Nebenvalenzen miteinander verbunden sind, oder auch ein einseitig reduziertes Produkt folgender Konstitution:



Die geringe Beständigkeit des Körpers spricht auch gegen dessen Auffassung als Kohlenstoff-Additionsprodukt von Bisindoxyl an Bisindolon:



Es müßte außerdem in diesem Falle seine Bildung nicht von Farbvertiefung, sondern von Aufhellung der Farbe begleitet sein, wie dies beim gelben Additionsprodukt von Phenylindoxyl an Phenylindolon zutrifft.

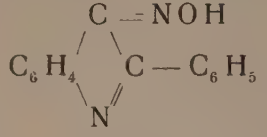
Der Versuch einen indigoiden Farbstoff zu erhalten scheiterte also daran, daß die beiden Phenylen-indoxyl-Komplexe anscheinend eine große Neigung besitzen in die Indolon-Oxydationsstufe überzugehen, während demgegenüber der zwischenliegende Benzolkern keine oder eben nur zu geringe Tendenz hat, chinoid zu werden.

Vielleicht wird man eher zum Ziel gelangen, wenn man im *p*-Phenylen-bis-indoxyl vor der Oxydation die Imidogruppen durch Substitution schützt.

Experimenteller Teil.

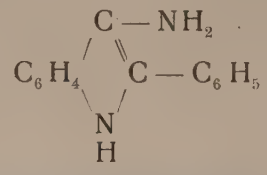
I. Phenyl-indolon und Phenyl-indoxyl.

3-Isonitroso-2-phenyl-indol.



Das 2-Phenyl-indol wird zweckmäßig als Rohprodukt so, wie man es nach dem Verfahren von E. Fischer[1]) aus Acetophenon-phenylhydrazon erhält, der Nitrosierung unterworfen. Man löst es in heißem Eisessig, kühlt rasch ab und trägt in den entstandenen Kristallbrei unter Eiskühlung und Rühren festes Natriumnitrit in geringem Überschuß ein. Nach halbstündigem Stehen wird mit viel Wasser verdünnt und abgesaugt. Zur Reinigung löst man in heißer verdünnter Natronlauge, filtriert die erkaltete Lösung von den sich ausscheidenden Schmieren und fällt das Filtrat mit Essigsäure. Nötigenfalls werden die Schmieren nochmals mit Natronlauge ausgekocht. Ausbeute aus 500 g Acetophenon-phenylhydrazon 320 g reines Isonitroso-phenyl-indol.

3-Amino-2-phenyl-indol.

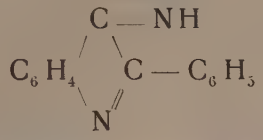


70 g Isonitroso-phenyl-indol werden in einer Mischung von 400 ccm doppelt normaler Natronlauge und 200 ccm Sprit

[1]) A. 236, 133 [1886].

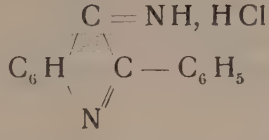
bei Wasserbadtemperatur gelöst und unter ständigem Umschütteln 150 g Natriumhydrosulfit allmählich zugesetzt, wobei sich das Reduktionsprodukt in farblosen bis gelblichen Flocken abscheidet. Man kühlt nach Beendigung der Reduktion schnell ab, saugt ab und wäscht mit Wasser. Während des Trocknens färbt sich die Substanz leicht grünlich. Man kann dies aber vermeiden, wenn man den Trockenprozeß durch vorheriges Waschen mit Alkohol beschleunigt. Die Ausbeute ist dann etwas geringer (92 bezw. 84 % der Theorie).

3-Imino-2-phenyl-indol.



50 g Amino-phenyl-indol werden in 800 ccm Benzol fein verteilt, 200 g Bleidioxyd[1]) zugegeben und unter zeitweiligem Eintauchen des Kolbens in heißes Wasser so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Eisessig keine Grünfärbung mehr gibt (Acetat des violetten Farbstoffes; vergl. theoretischen Teil S. 19). Man saugt dann vom Bleischlamm ab und wäscht mit heißem Benzol nach. Das intensiv gelbe Filtrat wird unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Beim Erkalten erstarrt es zu einer Kristallmasse, die bei Anwendung von farblosem oder fast farblosem Amino-phenyl-indol orangegelb, sonst etwas dunkler gefärbt ist. Ausbeute 42 g (85 % der Theorie).

Die Substanz bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 114,5°. Sie ist unlöslich in Wasser und Gasolin, sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren ohne Farbänderung — wohl unter Bildung von z. B.



leicht in Äther und Benzol.

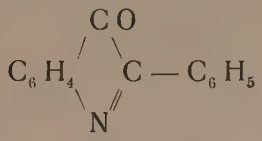
[1]) Bleisuperoxyd II der Firma Kahlbaum.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt Verseifung der Iminogruppe ein, wobei sich Phenyl-indolon als rotes Öl ausscheidet. Rauchende Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure verseifen schon in der Kälte unter Bildung von rotbraunen Indolon-Salzen.

0,1347 g Sbst.: 0,4022 g CO_2, 0,0595 g H_2O, 0,1034 g Sbst.: 12,6 ccm N (14°, 711 mm).

$C_{14}H_{10}N_2$ · Ber. C 81,55 H 4,85 N 13,59
Gef. „ 81,47 „ 4,94 „ 13,52.

2-Phenyl-indolon.



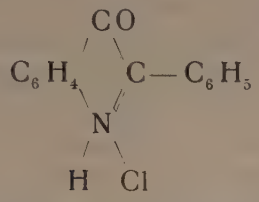
20 g rohes Phenyl-indolon-Chlorhydrat (s. S. 41) werden in fein gepulvertem Zustand einige Zeit mit etwa einem Liter Benzol gekocht, wobei sich unter Dissoziation bereits ein großer Teil der Salzsäure verflüchtigt. Zur Vervollständigung der Abspaltung fügt man etwa 4 g gepulverten Kalk zu. Die filtrierte Lösung dampft man auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit etwa der doppelten Menge Gasolin. Hierdurch werden geringe Mengen von nebenbei gebildetem Wasser-Additionsprodukt des Phenyl-indolons zur Abscheidung gebracht. Man saugt von diesem gelben Pulver ab und engt das Filtrat wiederum stark ein. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem intensiv roten Kristallaggregat des Ketons, das nach Absaugen mit Gasolin gewaschen wird. Ausbeute ca. 10 g reines Produkt. Zur Analyse wurde aus Äther umkristallisiert.

Gasolin löst das Indolon schwer, Äther leicht (daraus flache Spieße), Benzol und Chloroform sehr leicht. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen setzt es sich an den Gefäßwänden in baumförmigen Gebilden an. Wasser und verdünnte Säuren lösen die Verbindung sehr schwer mit gelber Farbe als Hydrat. Schwefelsäure gibt eine intensiv dunkelrote Färbung.

0,1351 g Sbst.: 0,4016 g CO_2, 0,0530 g H_2O

$C_{14}H_9ON$. Ber. C 81,12 H 4,34
Gef. „ 81,07 „ 4,38

2-Phenyl-indolon-N-Chlorhydrat.



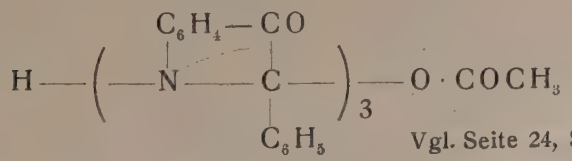
Man erhält das Salz in rotbraunen Nadeln beim Versetzen einer konzentrierten Phenyl-indolon-Lösung in Chloroform mit ätherischer Salzsäure (Analysenpräparat); ferner beim Übergießen von Phenylindolon oder auch, wie schon erwähnt, von Imino-phenyl-indol mit rauchender Salzsäure. Zur Darstellung der auf letztere Art bequem zugänglichen Verbindung verreibt man gründlich mit wenig Salzsäure, wobei alsbald ein dicker Brei des tiefrotbraunen Keton-Chlorhydrates entsteht. Das Produkt wird direkt, ohne zu waschen, auf Ton abgepreßt, bis die Masse pulverig wird, und im Vakuum über Natronkalk vom Rest anhaftender Säure befreit. Der geringe Gehalt an Chlorammonium ist für die meisten Zwecke belanglos.

Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes wurde die Verbindung in Äther suspendiert und mit ammoniakhaltigem Wasser durchgeschüttelt, wobei sofort eine ätherische Indolon-Lösung entstand; die Salzsäure wurde in der wäßrigen Schicht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Chlorsilber gefällt.

0,1814 g Sbst. : 0,1034 g AgCl. — 0,1500 g Sbst. : 7,5 ccm N (18,5°, 726 mm)

$C_{14}H_{10}ONCl$ Ber. Cl 14,02 N 5,73
Gef. „ 14,25 „ 5,55

C-Acetat des trimeren 2-Phenyl-indolons.



Vgl. Seite 24, Schema B.

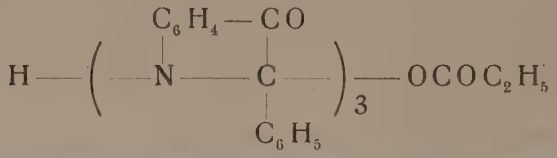
Phenyl-indolon verwandelt sich bei mehrtägigem Stehen mit Eisessig in ein gelbes, schweres Kristallpulver obigen

Additionsproduktes. Zur Isolierung saugt man von der dunkelgefärbten Mutterlauge ab und wäscht mit Äther. Chloroform löst die Substanz ziemlich schwer, Aceton leicht. Aus letzterem kristallisiert sie in hellgelben Nadeln, welche um 168° schmelzen (vorher Sintern und Rotfärbung).

0,1654 g Sbst.: 0,4700 g CO_2, 0,0727 g H_2O
0,1546 „ „ 0,4384 „ „ 0,0658 „ „
0,1761 „ „ 10,2 ccm N (14°, 714 mm)

$C_{44}H_{31}O_5N_3$ Ber. C 77,50 H 4,59 N 6,17
Gef. „ 77,50, 77,34, „ 4,91, 4,76, „ 6,47

C-Propionat des trimeren 2-Phenyl-indolons.

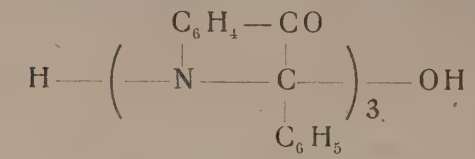


Die Verbindung entsteht etwas leichter als das Acetat beim Stehen von Phenyl-indolon mit Propionsäure. Das hellgelbe Kristallpulver wurde nach Waschen mit Äther direkt analysiert. Die Löslichkeit entspricht derjenigen des Acetats. Schmp. 204° (von ca. 180° an Rotfärbung).

0,1610 g Sbst.: 9,2 ccm N (18° 719 mm)

$C_{45}H_{32}N_3O_5$ Ber. N 6,04
Gef. „ 6,34

Hydrat des trimeren 2-Phenyl-indolons.



Bei Behandlung des Phenyl-indolons und seines Chlorhydrates mit verdünntem Pyridin oder des Chlorhydrates mit Wasser allein wurde nur entweder ein sehr zersetzliches Hydrat oder auch ein beständigeres Produkt erhalten, das aber bereits weniger Wasser enthielt, als einem normalen, monomolekularen Hydrat entspräche. Gewichtskonstanz scheint erst bei Erreichung obiger Zusammensetzung einzu-

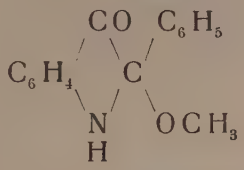
treten. Direkt wurde das trimere Hydrat als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ketons erhalten, ferner überraschenderweise, als wir dieses, in der Absicht, ein Jodmethylat zu gewinnen, einige Tage mit Jodmethyl stehen ließen. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform, aus dem wir es zur Analyse umkristallisierten (gelbe Nädelchen Schmp. 168°), dissoziiert nicht mit kochendem Wasser (darin unlöslich) oder Toluol, wenig mit Xylol, leicht mit Eisessig, Nitrobenzol und Benzaldehyd.

0,1220 g Sbst.: 0,3495 CO_2, 0,0518 g H_2O

$C_{42}H_{29}O_4N_3$. Ber. C 78,56 H 4,51

Gef. „ 78,31 „ 4,75

2-Phenyl-indolon-Methylalkoholat.



Phenyl-indolon wird im Reagenzglas mit sehr wenig Methylalkohol und einer Spur Ätzkali verrieben. Unter Umschlagen der Farbe nach Gelb erhält man sofort eine Lösung, die bei genügender Konzentration bald zu einem ölig-kristallinischen Brei erstarrt. Man läßt im Vakuum eintrocknen und kristallisiert das Produkt aus wenig Methylalkohol um, indem man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Nach mehrtägigem Stehen setzen sich vierseitige Blättchen ab. Auch die ölige Form, in welcher der Körper beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser ausfällt, wird bei längerem Stehen fest, dies kann allerdings Wochen in Anspruch nehmen. Die Verbindung ist spielend löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol, fast unlöslich in Gasolin. Beim Kochen mit Toluol findet keine merkliche Dissoziation statt.

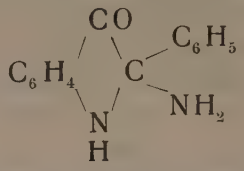
0,1800 g Sbst.: 0,4988 g CO_2, 0,0890 g H_2O

0,1168 g „ 6,20 ccm N (20°, 720 mm)

$C_{15}H_{13}O_2N$ Ber. C 75,31 H 5,44 N 5,86

Gef. „ 75,56 „ 5,33 „ 5,83

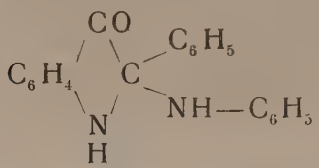
2-Phenyl-indolon-Ammoniak.



Aus einer mit Ammoniakgas gesättigten Ätherlösung des Phenyl-indolons setzt sich obiges Produkt in prachtvollen, gelben, prismatischen Kristallen ab. Das aus Äther umgelöste Produkt beginnt bei 93° sich rötlich zu färben und schmilzt gegen 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol unter teilweiser Dissoziation. Beim Kochen mit Toluol oder Wasser vollständige Spaltung. Verdünnte Säuren zersetzen schon in der Kälte.

0,1610 g Sbst.: 18,2 ccm N (19°, 720 mm)
$C_{14}H_{12}ON_2$ Ber. N 12,44
Gef. „ 12,52

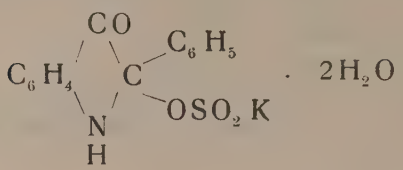
2-Phenyl-indolon-Anilin.



Das Keton wird mit sehr wenig Anilin verrieben, bis die Masse gelb wird. Das halbfeste Produkt wird mit Äther verrieben und aus demselben Mittel umkristallisiert. Ziemlich leicht löslich hierin wie in Benzol. Schmp. ca. 134°. Dissoziation ähnlich wie beim Ammoniak-Additionsprodukt.

0,2665 g Sbst.: 22,8 ccm N (18°, 720 mm)
$C_{20}H_{18}ON_2$ Ber. N 9,49
Gef. „ 9,50

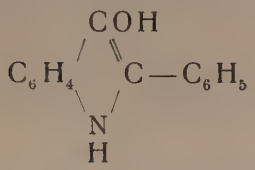
2-Phenyl-indolon-Kaliumbisulfit.



Die durch Behandlung von Phenyl-indolon mit Natriumbisulfit erhältliche gelbe Lösung wird filtriert und mit Chlorkalium ausgesalzen. Das Kaliumsalz, gelbe Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Chlorkaliumlösung. Es wurde mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und an der Luft zur Konstanz getrocknet. Mit rauchender Salzsäure entsteht unter Abspaltung schwefliger Säure Phenyl-Indolon-Chlorhydrat.

0,1654 g Sbst.: 0,2916 g CO_2, 0,0588 g H_2O
0,3167 g „ 0,0788 g K_2SO_4
$C_{14}H_{14}O_6NSK$ Ber. C 48,19 H 4,06 K 11,17
Gef. „ 48,09 „ 3,97 „ 11,11

2-Phenyl-indoxyl.



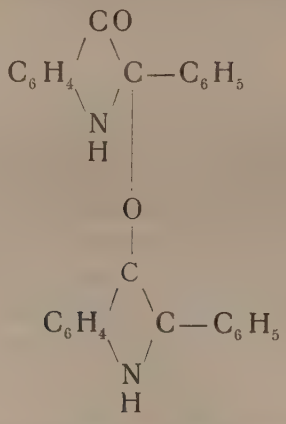
3 g Phenyl-indolon-Chlorhydrat werden mit etwa 50 ccm einer starken, salzsauren Zinnchlorürlösung verrieben, wobei, ohne daß Lösung eintritt, die rotbraune Farbe des Salzes schnell verschwindet. Das entstehende Roh-Phenyl-indoxyl soll grauweiß bis ganz schwach gelblich aussehen. Bei stärkerer Gelbfärbung (Zwischenkörper) erhitzt man vorübergehend auf dem Wasserbade. Man saugt nun unter möglichst raschem Arbeiten ab, preßt, ohne zu waschen, auf Ton, bis die Masse pulverig wird, und bringt sie in einen bereitstehenden Kolben, welcher etwa ein halbes Kilogramm siedenden Tetrachlorkohlenstoff und als Trockenmittel Natriumsulfat enthält, und aus dem die Luft durch einen Kohlensäurestrom ferngehalten wird. Sobald Lösung erfolgt ist, filtriert man in ein eisgekühltes Gefäß, durch dessen Inneres ebenfalls Kohlensäure streicht. Aus der einfließenden Lösung kristallisiert alsbald das reine Phenyl-indoxyl in farblosen Blättchen. Nach einigermaßen vollständiger Abscheidung saugt man rasch ab, wäscht mit Petroläther, bringt sofort in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator und evakuiert.

Ausbeute etwa 1 g. Das Produkt wurde nach einer halben Stunde analysiert.

Phenyl-indoxyl färbt sich bei 140—145° unter teilweisem Schmelzen rot. Tetrachlorkohlenstoff löst ziemlich schwer, Ligroin schwer, Petroläther sehr schwer, Äther sehr leicht mit blauer Fluoreszenz. Andere Lösungsmittel (z. B. Benzol) bewirken beim Erhitzen starke Gelbfärbung (Bildung von Oxydationsprodukt); auch die trockne Substanz oxydiert sich rasch. Solche Präparate sind nicht mehr klar und farblos in Äther löslich.

0,0942 g Sbst.: 0,2784 g CO_2, 0,0466 g H_2O
0,1966 g „ : 11,8 ccm N (15°, 714 mm)
$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80,39 H 5,26 N 6,88
Gef. „ 80,60 „ 5,53 „ 6,66

2-Phenyl-indolon-2-Phenyl-indoxyl.



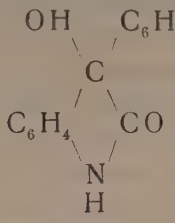
Die Verbindung entsteht bei Vereinigung der Lösungen beider Komponenten. Als deren schwer lösliche Oxydationszwischenstufe tritt sie leicht bei Reduktion von Phenyl-indolon oder Oxydation von Phenyl-indoxyl auf. Zur Darstellung behandelt man am besten rohes, mit Wasser gewaschenes und auf Ton abgepreßtes Phenyl-indoxyl einfach mit einer ziemlich großen Menge kochenden Benzols. Es löst sich darin unter Orangefärbung, was auf teilweiser Autoxydation zu Phenyl-indolon beruht. Aus der heiß filtrierten, stark

eingeengten Flüssigkeit kristallisiert das Indolon-Indoxyl in gelben Nädelchen aus. Die gewonnene Substanz ist direkt rein; sie färbt sich von ca. 178° an rot und schmilzt bei 180—181°. Unzersetzt ist sie in indifferenten Mitteln sehr wenig bis nicht löslich. Höher siedende, wie Toluol und Xylol, lösen leicht unter Dissoziation und Orangefärbung; beim Erkalten Rückbildung des gelben Körpers. Beständig gegen Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren. Auch heiße verdünnte Natronlauge greift nur äußerst schwer an.

0,1202 g Sbst.: 0,3554 g CO_2, 0,0556 g H_2O

$C_{28}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 80,72 H 4,80
Gef. „ 80,64 „ 5,17

3-Phenyl-dioxindol:



aus 3-Imino-2-phenyl-indol oder aus 2-Phenyl-indolon.

Das Keton oder dessen Imin — hier erfolgt gleichzeitig Ammoniakabspaltung — wird einige Zeit mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht und die bald entstehende farblose Lösung nach dem Erkalten angesäuert. Weiße Nadeln vom Schmp. 213°. Identisch mit der von M. Kohn (S. 27) beschriebenen Verbindung.

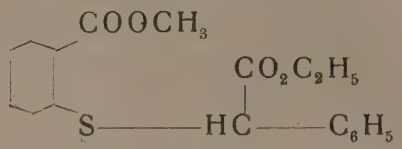
0,1551 g Sbst.: 0,4244 g CO_2. 0,0685 g H_2O—0,1814 g Sbst.: 10,2 ccm N (17°, 712 mm)

$C_{14}H_{11}O_2N$ Ber. C 74,66 H 4,89 N 6,08
Gef. „ 74,62 „ 4,96 „ 6,18

Experimentelles zum II. Abschnitt:

2-Phenyl-3-Oxythionaphthen und 2,2′-Diphenyl-thioindigweiß.

Benzyl-thiosalicyl-carbonsäure-methyl-aethyl-ester.



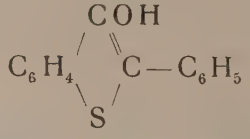
Zur Lösung von 6,3 g Ätzkali in 70 ccm absolutem Alkohol werden 20 g Thiosalicylsäuremethylester gegeben. Zu der erhaltenen gelben Lösung des Kaliumsalzes fügt man 25 g Phenylbromessigsäureäthylester. Die Kondensation beginnt sofort unter Ausscheidung von Bromkalium. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbad. Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in schwach alkalisches kaltes Wasser, wobei sich der Dicarbonsäureester als gelbes Öl ausscheidet, während der überschüssige Thiosalicylsäuremethylester gelöst bleibt. Man isoliert ersteren durch Ausschütteln mit Äther und erhält ihn nach Abdampfen des Lösungsmittels als Öl, welches beim Verreiben mit einigen Tropfen Gasolin zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Gasolin. Aus letzterem Mittel kristallisieren prismatische Platten, die bei 62—63° schmelzen. Ausbeute 30 g = 88% der Theorie.

0,1421 g Sbst.: 0,3422 g CO_2, 0,0680 g H_2O

$C_{18}H_{18}O_4S$: Ber. C 65,71 H 5,49

Gef. „ 65,68 „ 5,35

2-Phenyl-3-Oxythionaphthen.



1,4 g Natrium werden unter schwachem Erwärmen in 14 ccm absoluten Alkohol eingetragen. Noch ehe sich das

Metall ganz gelöst hat, fügt man eine Lösung von 10 g des vorher beschriebenen Dicarbonsäureesters in 60 ccm absolutem Äther zu, wobei vorübergehend eine tiefgelbe Färbung auftritt. Bald beginnt die Ausscheidung von Natriumcarbonat. Nach einhalbstündigem Kochen am Rückflußkühler ist die Kondensation beendigt. Beim Eingießen des erkalteten Gemisches in Wasser geht das Oxy-thionaphthen als Natriumsalz in Lösung. Man trennt diese vom Äther ab und fällt die freie Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure als kristallinischen Niederschlag.

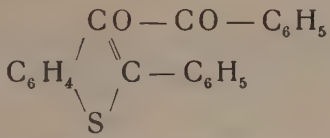
Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Gasolin. Aus letzterem erhält man Bündel feiner, farbloser Nadeln, die bei 103—104° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelbbraun; die Farbe wird beim Erhitzen vorübergehend grün, dann rotbraun. Die Haltbarkeit der Verbindung ist gering. Ein fünf Monate altes Präparat war gelblich gefärbt und nicht mehr klar in Äther löslich.

0,1440 g Sbst.: 0,3914 g CO_2, 0,0600 g H_2O.

$C_{14}H_{10}OS$: Ber. C 74,28 H 4,46

Gef. „ 74,13 „ 4,66

2-Phenyl-3-benzoyloxy-thionaphthen.



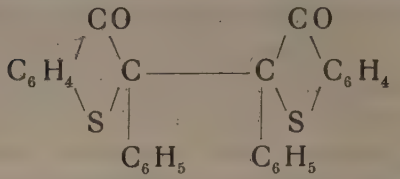
Das durch Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann in guter Ausbeute (90% der Theorie) erhältliche Produkt ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Gasolin. Aus Ligroin erhält man es in farblosen Prismen vom Schmp. 115—116°. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst farblos. Die Lösung färbt sich beim Stehen langsam gelb. Erwärmt man, so treten die charakteristischen Farbreaktionen der nicht benzoylierten Verbindung auf.

0,1664 g Sbst.: 0,4662 g CO_2, 0,0674 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_2S$: Ber. C 76,32 H 4,27

Gef. „ 76,41 „ 4,51

2,2′-Diphenyl-thioindigweiß.



Man versetzt die Lösung des 2-Phenyl-3-Oxythionaphthens in verdünnter Natronlauge so lange mit Ferricyankaliumlösung, als noch Ausfällung eines Niederschlages stattfindet. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Schwach grünstichiggelbliche Prismen vom Schmp. 231°. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst schmutzig violett. Die Farbe geht langsam beim Stehen, schneller beim Erwärmen, in schmutzig Grün und dann in Braun über.

0,1771 g Sbst.: 0,4750 g CO_2, 0,0654 g H_2O

$C_{28}H_{18}O_2S_2$: Ber. C 74,62 H 4,03

Gef. „ 74,51 „ 4,13

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

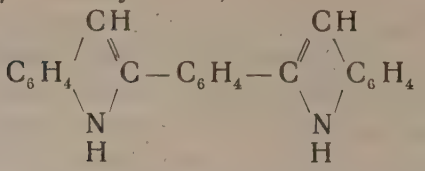
Lösungsm.: 20,4 g Benzophenon. K = 98 0,0530 g Sbst. ergaben eine Depression von 0,058°.

M. Ber. 450,1 Gef. 438,2.

Experimentelles zum III. Abschnitt.

Derivate des *p*-Phenylen-bis-indols.

p-Phenylen-2,2-bis-indol.



a) Darstellung nach dem Verfahren von E. Fischer 12 g *p*-Diacetyl-benzol-osazon : $C_6H_5—NH—N=C(CH_3)—C_6H_4—C(CH_3)=N—NH—C_6H_5$ werden mit der zwanzigfachen Menge granulierten wasserfreien Zinkchlorids innig verrieben und im Ölbad ca. 15 Minuten auf 220—230° erhitzt. Die erkaltete braune Masse wurde pulverisiert, zur Reinigung mit heißem salzsäurehaltigen Wasser

ausgelaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute an so erhaltenem, rohem *p*-Phenylen-bis-indol betrug 11 g = 85 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Anilin oder Pyridin erhält man den Körper rein in gelblichen, glänzenden Blättchen, die bei 350° noch unzersetzt bleiben. Konzentrierte Schwefelsäure löst hellgelb mit äußerst intensiver gelb-grüner Fluoreszenz. Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform lösen schwer mit blauvioletter Fluoreszenz. Mit mäßig konzentrierten Säuren bildet das Indol rote Salze (am besten zu beobachten beim allmählichen Verdünnen der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure).

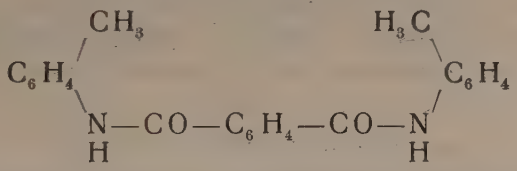
0,1470 g Sbst.: 0,4641 g CO_2, 0,0701 g H_2O

$C_{22}H_{16}N_2$: Ber. C 85,67 H 5,23

Gef. „ 85,68 „ 5,30

b) Darstellung nach dem Verfahren von Madelung[1]) aus

Terephtalyl-o-ditoluid.



Dieses Di-toluid wird in quantitativer Ausbeute erhalten durch Erhitzen von salzsaurem *o*-Toluidin in geringem Überschuß mit Terephtalylchlorid in Benzol, bis kein Salzsäuregas mehr entweicht[2]). Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und nach Entfernung des Benzols aufeinander folgend mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, löslich in Anilin und Pyridin. Man erhält ihn aus diesen Mitteln in Prismen vom Schmp. 191°.

Zur Überführung in das

p-Phenylen-bis-indol

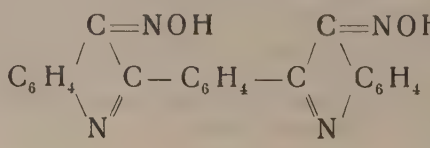
werden 20 g feinst verteiltes Terephtalyl-*o*-ditoluid mit einer Auflösung von 5,4 g Kalium und 3,2 g Natrium in absolutem

[1]) „Neue Darstellungsweise für substituierte Indole". Ber. 45, 1128.

[2]) H. Franzen. Ber. 42, 2465.

Alkohol versetzt und diese Suspension in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst im Ölbad zur Trockne eingedampft. Man steigert die Temperatur, soweit es die Anwendung des Ölbades erlaubt. Zur eigentlichen Schmelze bringt man den Kolben hierauf in ein bereitstehendes 340 — 350° heißes Salpeterbad und hält die Temperatur desselben während etwa zehn Minuten auf ca. 350°, wobei die Masse allmählich zusammensintert und teilweise schmilzt. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Die gelbbraune Schmelze wird nacheinander mit heißem Wasser, fünfundsiebzigprozentiger Schwefelsäure und Sodalösung behandelt. Hiebei geht eine ziemlich beträchtliche Menge einer als Nebenprodukt entstandenen Säure in Lösung. Schließlich wäscht man so lange mit heißem Alkohol, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Bei richtigem Verlauf der Schmelze bleibt so nahezu reines *p*-Phenylen-bis-indol in einer Ausbeute von 9,5 g = 50% der Theorie. Das Produkt enthält nur sehr wenig unverändertes Ausgangsmaterial. War die Temperatur nicht hoch genug, so enthält es größere Mengen davon. Eine Reinigung solchen Indols durch Umlösen aus Anilin oder Pyridin ist nicht durchführbar, da die ebenso schwer lösliche Beimengung immer wieder mit auskristallisiert. Nur heißes Rhizinusöl löst das Ausgangsmaterial sehr leicht, während das *p*-Phenylen-bis-indol ungelöst bleibt. Beim Erkalten kristallisiert das Toluid wieder aus. Eine Trennung beider Substanzen scheitert aber hier an der Viskosität des Öles und an der Unmöglichkeit raschen Filtrierens. Man kann indessen an dem beschriebenen Verhalten den Reinheitsgrad des Bis-indols ungefähr beurteilen. Übrigens schadet ein Gehalt an Ausgangsmaterial nicht bei der Weiterverarbeitung, da es hiebei ungelöst bleibt und leicht zurückgewonnen werden kann.

p-Phenylen-3,3-diisonitroso-2,2-bis-indol.

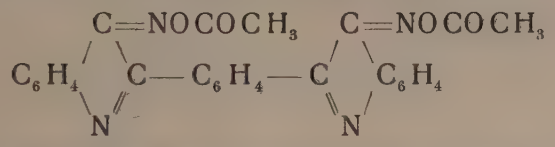


1 g *p*-Phenylen-bis-indol wird mit 15 ccm Amylnitrit in 40 ccm Eisessig ca. fünfzehn Minuten lang geschüttelt. Es nimmt dabei eine tiefrotbraune Farbe an, die sich alsbald aufhellt und ins Orangegelbe umschlägt. Man verdünnt mit Wasser, saugt das Nitrosierungsprodukt ab und wäscht mit Wasser.

Zur Reinigung löst man in verdünnter Natronlauge — dem *p*-Phenylen-bis-indol etwa beigemengtes Terephtalyl-*o*-ditoluid bleibt ungelöst — und fällt aus der filtrierten Lösung bei Wasserbadtemperatur mit einem Gemenge von vier Teilen Alkohol und einem Teil Eisessig wieder aus. Man erhält so eine orangegelbe kristallinische Masse. Der Körper ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Pyridin, kann aber daraus nicht schön kristallisiert erhalten werden, wohl deshalb, weil fast immer bei der Nitrosierung geringe Mengen *p*-Phenylen-dinitro-bisindol entstehen.

Zur genaueren Charakterisierung wurde der Isonitrosokörper in das schön kristallisierte Diacetyl-derivat verwandelt.

p-Phenylen-3,3-diacetisonitroso-2,2-bis-indol.



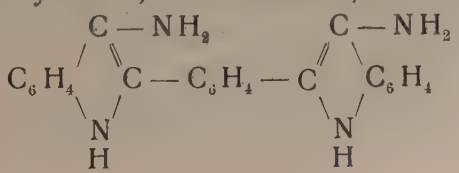
2 g *p*-Phenylen-diisonitroso-bis-indol werden in ca. $^1/_2$ l Essigsäureanhydrid gekocht, wobei Lösung — geringe Mengen gelben Dinitrokörpers bleiben ungelöst —, bald aber Kristallisation des Diacetylkörpers in hellroten Nädelchen stattfindet. Das mit Äther gewaschene Produkt über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei 264—268° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0,1242 g Sbst.: 0,3154 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{26}H_{18}N_4O_4$: Ber. C 69,29 H 4,03

Gef. „ 69,26 „ 4,23.

p-Phenylen-3,3-diamino-2,2-bis-indol.

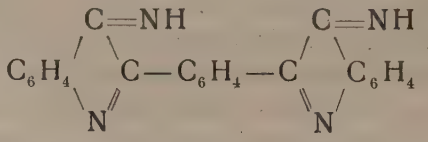


Für die Reduktion des Diisonitrosokörpers erwies sich das Verreiben zu einer zehnprozentigen Paste als zweckmässig. 10 g einer solchen wurden mit 30 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 80 ccm einer siedend heißen, gesättigten Auflösung von Zinn in heißer, rauchender Salzsäure zugegeben. Nach fünf Minuten langem Kochen scheiden sich bräunliche Prismen eines Zinndoppelsalzes ab, welches sich mit Wasser zersetzt. Es wurde ohne zu waschen abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge angerieben. Die Base scheidet sich dabei in Form gelblicher Flocken ab. Man verdünnt mit Wasser, kocht auf und saugt den pulverig gewordenen Niederschlag ab. Das *p*-Phenylen-diamino-bis-indol ist unlöslich in Äther, sehr schwer in Benzol, schwer in Alkohol und Xylol mit blauvioletter Fluoreszenz. Aus Pyridin erhält man gelbe rechteckige Blättchen, die sich bei 300° schwärzlich färben. Bei höherer Temperatur (bis 350°) sintern sie zusammen, ohne zu schmelzen.

Die Base gibt mit Salzsäure ein farbloses Salz. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz.

0,1626 g Sbst.: 0,4658 g CO_2, 0,0796 g H_2O
$C_{22}H_{18}N_4$: Ber. C 78,00 H 5,36
Gef. „ 78,13 „ 5,48

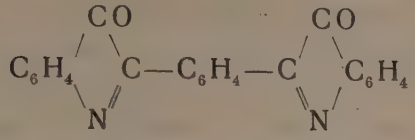
p-Phenylen-3,3-diimino-2,2-bis-indol.



1 g *p*-Phenylen-diamino-bis-indol wird mit 10 g Bleidioxyd in 250 ccm Xylol ca. fünfzehn Minuten lang auf dem Wasserbad geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe mit Eisessig keine Grünfärbung mehr gibt. Man saugt dann vom Bleidioxyd ab und engt das Filtrat ein. Der Diiminokörper kristallisiert hiebei in roten Nadeln aus, die bei 266—267° schmelzen. Er ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Xylol.

0,1242 g Sbst.: 0,3610 g CO_2, 0,0482 g H_2O
$C_{22}H_{14}N_4$: Ber. C 79,00 H 4,23
Gef. „ 79,27 „ 4,34

p-Phenylen-2,2-bis-indolon.



Man verreibt 0,5 g *p*-Phenylen-diimino-bis-indol mit überschüssiger rauchender Salzsäure, wodurch unter Verseifung der Iminogruppen Umwandlung in salzsaures *p*-Phenylen-bis-indolon stattfindet. Das Produkt wird abgesaugt, gut auf Ton abgepreßt und zugleich mit 3 g gepulvertem Kalziumoxyd in 250 ccm Xylol suspendiert. Man erhitzt nun zur Abspaltung der Salzsäure etwa eine Viertelstunde unter Umschütteln auf dem Wasserbad. Das freie Bis-indolon geht mit hellroter Farbe in Lösung und scheidet sich nach Filtrieren derselben vom Kalk beim Einengen in roten Flocken aus.

Aus Chloroform kristallisiert es in scharlachroten Prismen, die bei 300—302° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist in Äther sehr schwer, in Benzol und Xylol mäßig, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Die Lösungen in indifferenten Mitteln sind hellrot gefärbt. Alkohol löst in der Hitze sehr leicht, reagiert jedoch unter Bildung von Alkoholadditionsprodukt (analog dem einfachen Phenylindolon). Eine solche Lösung zeigt in der Kälte hellgelbe Farbe; beim Kochen wird sie rotgelb, was auf teilweise Dissoziation hindeutet. Beim Erkalten kehrt die gelbe Farbe wieder zurück. Anilin löst das Bisindolon ebenfalls mit gelber Farbe unter Bildung eines Additionsprodukts.

Das *p*-Phenylen-bis-indolon ist in Wasser vollkommen unlöslich und dessen Dämpfen nicht flüchtig. Von Natronlauge wird es infolge seiner Schwerlöslichkeit kaum verändert, merklicher bei Zusatz von Alkohol[1]). Von verdünnter Salzsäure wird es auch in der Wärme nicht angegriffen.

0,1378 g Sbst.: 0,3971 g CO_2, 0,0463 g H_2O

$C_{22}H_{12}O_2N_2$: Ber. C 78,57 H 3,60

Gef. „ 78,59 „ 3,75

[1]) Wahrscheinlich entsteht hiebei ein Derivat des Dioxindols, analog der Zersetzung des 2-Phenylindolons durch Alkali.

Darstellung des *p*-Phenylen-bis-indolons aus *p*-Phenylen-diisonitroso-bis-indol.

10 g zehnprozentige Paste des Isonitrosokörpers werden in der beim *p*-Phenylen-diamino-bis-indol beschriebenen Weise in das Zinndoppelsalz des Aminokörpers übergeführt. Dieses verreibt man nach dem Absaugen mit 100 g Eisenchlorid. Dabei färbt sich das Aminsalz braun. Das Reaktionsgemisch wird nun mit 100 ccm Wasser in einem Rundkolben gespült und wenige Minuten auf dem Drahtnetz erwärmt. Nach abermaligem Hinzufügen von 300 ccm Wasser und Aufkochen der Flüssigkeit scheidet sich das *p*-Phenylen-bis-indolon in roten Flocken ab. Man saugt ab, wäscht mit heißem salzsäurehaltigen Wasser und trocknet.

Lebenslauf.

Ich, Franz, Ludwig, Joseph Bayer wurde geboren am 5. Juli 1889 zu Ludwigshafen a. Rh. als Sohn des Kirchendieners Johannes Bayer. Hier besuchte ich das humanistische Gymnasium. Nach Absolvierung desselben bezog ich im Herbst des Jahres 1908 die Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München und begann das Studium der Chemie. Im November 1910 bestand ich das Verbandsexamen, im Oktober 1911 das Doktorandum. Hierauf begann ich unter Anleitung des Herrn Privatdozenten Dr. Ludwig Kalb mit der Ausführung einer wissenschaftlichen Arbeit über Indolone, die ich Ende Juli 1913 zum Abschluß brachte.